

IChO 1993

理论题与解答 · 意大利佩鲁贾 · 5 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/1993/

题目 1：核医学中的放射性碘-131

^{131}I 是碘的一种放射性同位素 (e^- 发射体)，用于核医学中通过闪烁显像诊断甲状腺内分泌功能紊乱的分析检查。 ^{131}I 的衰变速率常数 k 为 $9.93 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ 。

问题：

1.1 写出 ^{131}I 的衰变反应方程式。

1.2 计算 ^{131}I 的半衰期，以天为单位表示。

1.3 计算使一份 ^{131}I 样品的放射性活度降至初始值的 30 % 所需的时间（以天为单位表示）。

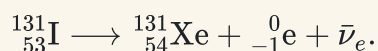
1.4 已知盖革计数器能够探测到 $10^{-4} \mu\text{C}$ 数量级的放射性活度，计算该计数器能够探测到的 ^{131}I 的最小质量（以克为单位）。

1 居里 (c) 是指每秒发生 3.7×10^{10} 次衰变 (s^{-1}) 的放射性同位素的量。

题目译自官方英文原文。

答案

• 1.1



子体为氙-131 (原子 SMILES: [131Xe])。

• 1.2 $t_{1/2} = \boxed{8.08 \text{ 天}}。$

• 1.3 $t = \boxed{14.0 \text{ 天}}。$

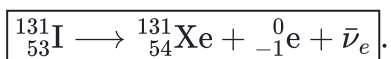
• 1.4 $m_{\min} \approx \boxed{8.1 \times 10^{-16} \text{ g}}。$

解答

1.1

在 β^- 衰变中，原子核内的一个中子转变为一个质子，同时发射一个电子和一个电子反中微子 $\bar{\nu}_e$ 。因此，质量数保持不变，而原子序数增加一。

碘的原子序数为 53，因此子体的原子序数为 54，即氙：



质量数守恒： $131 = 131 + 0$ ，核电荷守恒： $53 = 54 - 1$ 。反中微子的电荷为零，核子数也为零。

这些同位素原子分别为碘-131 ($[^{131}\text{I}]$) 和氙-131 ($[^{131}\text{Xe}]$) ; 这些原子 SMILES 用于标识同位素, 而该方程式描述的是原子核的转变。

1.2

放射性衰变遵循一级反应速率定律

$$-\frac{dN}{dt} = kN, \quad N(t) = N_0 e^{-kt},$$

其中, $N(t)$ 为尚未衰变的原子核数。经过一个半衰期时, $N/N_0 = 1/2$, 由此得到

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}.$$

因此,

$$t_{1/2} = \frac{0.693147}{9.93 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}} = 6.9803 \times 10^5 \text{ s}.$$

利用 1 天 = 86400 s,

$$t_{1/2} = 8.08 \text{ 天}.$$

1.3

放射性活度为 $A = kN$, 因此它与放射性原子核数按相同的比例衰减:

$$\frac{A(t)}{A_0} = e^{-kt}.$$

当放射性活度等于初始值的 30% 时,

$$0.30 = e^{-kt}, \quad t = \frac{-\ln(0.30)}{k}.$$

因此,

$$t = \frac{1.203973}{9.93 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}} = 1.21246 \times 10^6 \text{ s},$$

并且

$$t = \frac{1.21246 \times 10^6}{86400} \text{ 天} = 14.0 \text{ 天}.$$

1.4

将可探测到的最小放射性活度换算为每秒衰变次数:

$$A_{\min} = 10^{-4} \mu\text{C} = 10^{-10} \text{ C}.$$

利用题目给出的居里换算关系,

$$A_{\min} = 10^{-10} \times 3.7 \times 10^{10} \text{ s}^{-1} = 3.7 \text{ s}^{-1} = 3.7 \text{ Bq}.$$

由于 $A = kN$, 相应的放射性原子核数为

$$N_{\min} = \frac{A_{\min}}{k} = \frac{3.7 \text{ s}^{-1}}{9.93 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}} = 3.726 \times 10^6.$$

取碘-131 的摩尔质量为 $M \approx 131 \text{ g mol}^{-1}$, 并使用阿伏伽德罗常数 $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$,

$$m_{\min} = \frac{N_{\min}}{N_A} M = \frac{3.726 \times 10^6}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} (131 \text{ g mol}^{-1}).$$

所以,

$$m_{\min} \approx 8.1 \times 10^{-16} \text{ g}.$$

解答已与官方解答核对。

题目 2：高效液相色谱法测定胆汁酸

含胆汁的十二指肠内容物反流被认为可能是胃炎的主要原因，药物治疗采用抗酸剂，通过结合胆汁酸和溶血卵磷脂来缓冲胃液的 pH 。选取胆酸 (CA) 和甘氨酸胆酸 (GCA) 这两种胆汁酸，以研究一些市售抗酸剂制剂的性质。需要对人工胃液和天然胃液中的这两种酸进行分离和测定，所用分析技术为高效液相色谱法 (HPLC)。

根据已发表的文献数据，选取了两根色谱柱（分别为 A 和 B），并进行了初步试验，以从 A 和 B 中选择能使上述化合物获得最佳分离效果的色谱柱。两种酸、不被色谱柱保留的物质以及用作内标 (i.s.) 的化合物的保留时间 (t) 列于表中前两列数据中。两根色谱柱的长度均为 25 cm，柱效均为每米 2.56×10^4 个理论塔板 ($N \text{ m}^{-1}$)。

在实际分析中，用适当的混合溶剂萃取人工胃液，所得最终溶液 (1 cm^3) 含有原混合物中两种酸的 100 %。取 $100 \mu\text{cm}^3$ 萃取液，加入 $2.7 \mu\text{mol}$ 内标，使用选定的色谱柱进行 HPLC 分析。CA 和 GCA 相对于内标的响应因子 (F) 以及这两种化合物的色谱峰面积列于表中。

	色谱柱 A t (s)	色谱柱 B t (s)	F	峰面积
不保留的化合物	120	130	–	–
胆酸 (CA)	380	350	0.5	2200
甘氨酸胆酸 (GCA)	399	395	0.2	3520
内标	442	430	–	2304

回答问题时，请记住：

$$R = \frac{\sqrt{N}}{4} \times \frac{\alpha - 1}{\alpha} \frac{K'}{K' + 1} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{t'_2}{t'_1} = \frac{t_2 - t_0}{t_1 - t_0} \quad (2)$$

$$K' = K'_2 = \frac{t'_2}{t_0} = \frac{t_2 - t_0}{t_0} \quad (3)$$

问题：

2.1 考虑到准确测定要求所有化合物尽可能达到最佳分离（基线分离），利用 R 、 α 和 K' 的值，论证你会选用哪根色谱柱（不考虑不保留的化合物）。

2.2 计算萃取液中每种酸的物质的量。

题目译自官方英文原文。

答案

- **2.1:** 选择**色谱柱 B**。其相邻色谱峰的分离度分别为 $R_{\text{CA,GCA}} = 2.28$ 和 $R_{\text{GCA,is}} = 1.63$ ，均超过通常的基线分离判据 $R \geq 1.5$ 。色谱柱 A 的 $R_{\text{CA,GCA}} = 0.952$ ，分离度不足。
- **2.2:** 题目所印取样体积的单位以及未定义的响应因子约定，需要附加说明。**若题目原意是取样体积为 $100 \mu\text{L}$** ，则全部萃取液中各酸的物质的量为：

赋予 F_X 的含义	胆酸	甘氨酸
相对响应: $F_X = \frac{A_X/n_X}{A_{\text{is}}/n_{\text{is}}}$	$51.6 \mu\text{mol}$, 约为 $52 \mu\text{mol}$	$206 \mu\text{mol}$, 约为 $2.1 \times 10^2 \mu\text{mol}$
互为倒数的校正因子: $F_X = \frac{n_X/A_X}{n_{\text{is}}/A_{\text{is}}}$	$12.9 \mu\text{mol}$, 约为 $13 \mu\text{mol}$	$8.25 \mu\text{mol}$, 约为 $8.3 \mu\text{mol}$

若将题目所印取样体积按字面理解为 $100 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$ ，则所有这些物质的量均为上述数值的 **1,000 倍**：以 **mmol** 为单位时，数值与上表相同。

解答

2.1 — 色谱柱的选择

每根完整色谱柱的理论塔板数为

$$N = (2.56 \times 10^4 \text{ m}^{-1})(0.25 \text{ m}) = 6400, \quad \frac{\sqrt{N}}{4} = 20.$$

不保留的化合物用于确定死时间：

$$t_{0,A} = 120 \text{ s}, \quad t_{0,B} = 130 \text{ s}.$$

在两根色谱柱中，洗脱顺序均为 CA、GCA、内标。因此，必须分离的相邻组分对为 CA—GCA 和 GCA—内标。

对于每一对相邻峰，将先流出的峰标记为 1，后流出的峰标记为 2。则

$$\alpha = \frac{t_2 - t_0}{t_1 - t_0}, \quad K' = \frac{t_2 - t_0}{t_0}.$$

代入题目给出的分离度方程，可得到一个便于计算的简化式：

$$R = 20 \left(\frac{t_2 - t_1}{t_2 - t_0} \right) \left(\frac{t_2 - t_0}{t_2} \right) \\ = 20 \frac{t_2 - t_1}{t_2}.$$

计算所得参数均为无量纲量：

色谱柱	相邻组分对	α	后流出峰的 K'	R
A	CA—GCA	$\frac{399 - 120}{380 - 120} = 1.0731$	$\frac{399 - 120}{120} = 2.3250$	$\frac{20(399 - 380)}{399} = 0.9524$
A	GCA—i.s.	$\frac{442 - 120}{399 - 120} = 1.1541$	$\frac{442 - 120}{120} = 2.6833$	$\frac{20(442 - 399)}{442} = 1.9457$
B	CA—GCA	$\frac{395 - 130}{350 - 130} = 1.2045$	$\frac{395 - 130}{130} = 2.0385$	$\frac{20(395 - 350)}{395} = 2.2785$

色谱柱	相邻组分对	α	后流出峰的 K'	R
B	GCA-i.s.	$\frac{430 - 130}{395 - 130} = 1.1321$	$\frac{430 - 130}{130} = 2.3077$	$\frac{20(430 - 395)}{430} = 1.6279$

对于近似高斯形的色谱峰，基线分离通常要求 $R \gtrsim 1.5$ 。

色谱柱 A 能将 GCA 与内标分离，但两种酸的色谱峰存在明显重叠。色谱柱 B 的两对相邻峰均满足该判据，因此可以分别测定全部三种被保留的化合物：

使用色谱柱 B。

2.2 — 胆汁酸的物质的量

两种待测物为：

- **胆酸 (CA)** , $C_{24}H_{40}O_5$: C[C@H](CCC(=O)O)[C@H]1CC[C@H]2[C@@H]3[C@H](O)C[C@@H]4C[C@H](O)CC[C@]4(C)[C@H]3C[C@H](O)[C@]12C
- **甘氨酸胆酸 (GCA)** , 即胆酸与甘氨酸形成的酰胺, $C_{26}H_{43}NO_6$: C[C@H](CCC(=O)NCC(=O)O)[C@H]1CC[C@H]2[C@@H]3[C@H](O)C[C@@H]4C[C@H](O)CC[C@]4(C)[C@H]3C[C@H](O)[C@]12C

这些异构 SMILES 表达式编码了天然胆汁酸的立体化学信息，包括 $3\alpha, 7\alpha, 12\alpha$ 羟基和 5β 构型。

设 n_X 表示用于分析的分取试样中某种酸的物质的量。内标的物质的量为

$$n_{is} = 2.7 \mu\text{mol}.$$

采用相对响应的定义

$$F_X = \frac{A_X/n_X}{A_{is}/n_{is}},$$

整理得

$$n_X = \frac{A_X}{A_{is}} \frac{n_{is}}{F_X}.$$

因此，

$$n_{\text{CA, aliquot}} = \frac{2200}{2304} \frac{2.7}{0.5} = 5.15625 \mu\text{mol},$$

$$n_{\text{GCA, aliquot}} = \frac{3520}{2304} \frac{2.7}{0.2} = 20.625 \mu\text{mol}.$$

若题目原意是分取试样的体积为 $100 \mu\text{L} = 0.100 \text{ cm}^3$ ，则全部萃取液相当于十份这样的分取试样：

$$D = \frac{1.00 \text{ cm}^3}{0.100 \text{ cm}^3} = 10.$$

因此，

$$n_{\text{CA, extract}} = 51.5625 \mu\text{mol} \approx 52 \mu\text{mol},$$

$$n_{\text{GCA, extract}} = 206.25 \mu\text{mol} \approx 2.1 \times 10^2 \mu\text{mol}.$$

若 F 表示与相对响应互为倒数的、以单位峰面积对应的物质的量定义的校正因子，

$$F_X = \frac{n_X/A_X}{n_{is}/A_{is}}, \quad n_X = F_X \frac{A_X}{A_{is}} n_{is},$$

则对于 100 μL 的分取试样, 全部萃取液中相应的物质的量为

$$n_{\text{CA,extract}} = 10(0.5) \frac{2200}{2304} (2.7) = 12.890625 \mu\text{mol} \approx 13 \mu\text{mol},$$

$$n_{\text{GCA,extract}} = 10(0.2) \frac{3520}{2304} (2.7) = 8.25 \mu\text{mol} \approx 8.3 \mu\text{mol}.$$

最后, 若将题目所印体积按字面理解为

$$V_{\text{aliquot}} = 100 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 = 10^{-4} \text{ cm}^3$$

则有

$$D = \frac{1 \text{ cm}^3}{10^{-4} \text{ cm}^3} = 10^4.$$

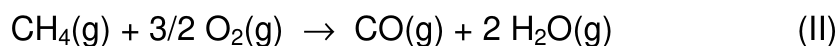
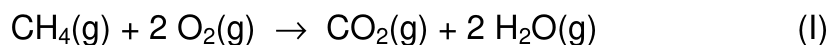
这会使上述萃取液中每种酸的物质的量均增大至原来的 10^3 倍。由于萃取回收率为 100%, 计算得到的萃取液中各酸的物质的量也等于胃液样品中原有的相应物质的量。

解答已与官方解答核对。

题目 3: 甲烷燃烧器产生的一氧化碳

本题的意义在于, 它涉及供暖系统发生故障或调节不当所引起的一氧化碳中毒风险。由此导致的中毒事件相当常见。同学们可能知道, 空气中 CO 的可接受浓度为 $\leq 5 \text{ ppm}$, 最大耐受浓度为 50 ppm 。

甲烷燃烧器中发生下列反应:



化合物	CH_4	O_2	CO_2	CO	H_2O
$\Delta H_f^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	-74.9	0	-393.5	-110.5	-241.8
$S^\circ (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$	186.2	205.0	213.6	197.6	188.7

问题:

3.1 假设 ΔH° 和 ΔS° 的值与温度无关, 计算这两个反应在 $T = 1500 \text{ K}$ 时的平衡常数。

3.2 当向燃烧器中通入的空气量使 $\text{CH}_4 : \text{O}_2$ 的物质的量之比为 $1 : 2$ 时, 求平衡状态下 ($T = 1500 \text{ K}$, $p = 1 \text{ atm}$) 氧气与一氧化碳的物质的量之间的关系。

假设空气的体积组成为: $80 \% \text{ N}_2$ 和 $20 \% \text{ O}_2$ 。

近似认为平衡时 $n(\text{CH}_4) \cong 0$, 并根据第 3.1 问的答案说明这一近似的合理性。

3.3 计算第 3.2 问所给条件下 CO 的平衡摩尔分数 x 。假设 CO 的摩尔分数与 CO_2 的摩尔分数相比很小, 因此燃烧过程中总物质的量没有显著变化。说明这一假设的合理性。

3.4 假设向燃烧器中通入的空气量为第 3.2 问中空气量的两倍 ($4 \text{ mol O}_2 : 1 \text{ mol CH}_4$), 重复第 3.2 和 3.3 问的计算。

3.5 计算第 3.2 和 3.4 问条件下水蒸气冷凝后烟气中 CO 的浓度（以体积 ppm 表示）。假设从 1500 K 冷却至室温的过程中组成没有显著变化，并忽略水蒸气对气相组成的贡献。

题目译自官方英文原文。

答案

- 3.1: 在 1500 K 时, $K_I = 4.62 \times 10^{27}$, $K_{II} = 2.13 \times 10^{22}$ 。
- 3.2: $n(\text{O}_2) = \frac{1}{2}n(\text{CO})$, 残余甲烷可忽略不计。
- 3.3: $x(\text{CO}) \approx 7.05 \times 10^{-5}$, 其中计入水蒸气。
- 3.4: 以通入 1 mol 甲烷为计算基准,

$$n(\text{O}_2) = 2 \text{ mol} + \frac{1}{2}n(\text{CO}), \quad x(\text{CO}) \approx 7.10 \times 10^{-7}.$$
- 3.5: 水冷凝后, 3.2 条件下的浓度约为 **86.2 ppm (按体积计)**, 3.4 条件下的浓度约为 **0.785 ppm (按体积计)**。

解答

涉及的物种为甲烷 (CH_4), c; 氧气 (O_2), o=o; 二氧化碳 (CO_2), o=c=o; 一氧化碳 (CO), [C-]#[O+]; 水 (H_2O), o; 以及氮气 (N_2), N#N。这些 SMILES 表示原子的连接关系; 氧气的 SMILES 未指定其三重态电子基态。

将气体视为理想气体。采用无量纲活度 $a_i = p_i/p^\circ$, 其中 $p^\circ = 1 \text{ atm}$; 因此, 在指定的总压下, $a_i = x_i$ 。取 $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。

3.1 — 平衡常数

配平后的反应为



和



用生成物各项之和减去反应物各项之和, 计算反应的热力学量:

$$\begin{aligned} \Delta H_I^\circ &= -393.5 + 2(-241.8) - (-74.9) = -802.2 \text{ kJ mol}^{-1}, \\ \Delta S_I^\circ &= 213.6 + 2(188.7) - 186.2 - 2(205.0) = -5.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \\ \Delta H_{II}^\circ &= -110.5 + 2(-241.8) - (-74.9) = -519.2 \text{ kJ mol}^{-1}, \\ \Delta S_{II}^\circ &= 197.6 + 2(188.7) - 186.2 - \frac{3}{2}(205.0) = 81.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

在 1500 K 时, 利用 $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, 得

$$\begin{aligned} \Delta G_I^\circ &= -802.2 - 1500(-0.0052) = -794.4 \text{ kJ mol}^{-1}, \\ \Delta G_{II}^\circ &= -519.2 - 1500(0.0813) = -641.15 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

因此,

$$K_I = \frac{a_{\text{CO}_2} a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{CH}_4} a_{\text{O}_2}^2} = \exp\left(\frac{794400}{8.314(1500)}\right) = \boxed{4.62 \times 10^{27}},$$

$$K_{\text{II}} = \frac{a_{\text{CO}} a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{CH}_4} a_{\text{O}_2}^{3/2}} = \exp\left(\frac{641150}{8.314(1500)}\right) = \boxed{2.13 \times 10^{22}}.$$

3.2 — 化学计量空气量：氧气与一氧化碳之间的关系

以 1 mol 甲烷为计算基准。空气提供

$$n_0(\text{O}_2) = 2 \text{ mol}, \quad n_0(\text{N}_2) = 2 \left(\frac{80}{20}\right) = 8 \text{ mol}.$$

两个平衡常数均极大，表明平衡有利于燃烧产物的生成，从而支持 $n(\text{CH}_4) \approx 0$ 这一近似。3.3 中将进行定量的自洽性检验。

忽略甲烷后，由碳和氢的物料衡算得

$$n(\text{CO}_2) + n(\text{CO}) = 1 \text{ mol}, \quad n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \text{ mol}.$$

氧原子的物料衡算为

$$2n(\text{O}_2) + 2n(\text{CO}_2) + n(\text{CO}) + n(\text{H}_2\text{O}) = 4 \text{ mol}.$$

代入得

$$\boxed{n(\text{O}_2) = \frac{1}{2}n(\text{CO})}.$$

因此，每有一摩尔碳生成一氧化碳而非二氧化碳，就会有半摩尔氧气未被消耗。平衡时的总物质的量为

$$n_{\text{tot}} = 11 \text{ mol} + \frac{1}{2}n(\text{CO}).$$

3.3 — 化学计量空气量下的一氧化碳摩尔分数

反应 II 减去反应 I，得



其平衡常数为

$$K_{\text{d}} = \frac{K_{\text{II}}}{K_{\text{I}}} = \frac{a_{\text{CO}} a_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{CO}_2}} = 4.60435 \times 10^{-6}.$$

令 $x = x(\text{CO})$ 。由 3.2 得

$$x(\text{O}_2) = \frac{x}{2}.$$

当一氧化碳含量很小时，

$$n_{\text{tot}} \approx 11 \text{ mol}, \quad x(\text{CO}_2) \approx \frac{1}{11}.$$

由于总压为 1 atm，

$$K_{\text{d}} = \frac{x\sqrt{x/2}}{1/11} = \frac{11}{\sqrt{2}}x^{3/2}.$$

因此，

$$\boxed{x = \left(\frac{\sqrt{2} K_{\text{d}}}{11}\right)^{2/3} = 7.05 \times 10^{-5}}.$$

相应的物质的量为

$$n(\text{CO}) \approx 11x \text{ mol} = 7.755 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

由下式可验证一氧化碳含量很小这一假设：

$$\frac{x(\text{CO})}{x(\text{CO}_2)} \approx 11x = 7.76 \times 10^{-4},$$

即一氧化碳的含量仅约为二氧化碳的 0.0776%。此外，

$$\frac{n_{\text{tot}} - 11 \text{ mol}}{11 \text{ mol}} = \frac{n(\text{CO})/2}{11 \text{ mol}} \approx 3.53 \times 10^{-5},$$

即总物质的量仅增加 0.00353%。

最后，由反应 I 可得残余甲烷的摩尔分数：

$$x(\text{CH}_4) = \frac{x(\text{CO}_2)x(\text{H}_2\text{O})^2}{K_{\text{I}}x(\text{O}_2)^2} \approx \frac{(1/11)(2/11)^2}{(4.618 \times 10^{27})(3.525 \times 10^{-5})^2} \approx 5.2 \times 10^{-22}.$$

因此，忽略甲烷是完全自洽的。

3.4 — 两倍化学计量空气量

对于 1 mol 甲烷，此时进料中含有 4 mol 氧气和 16 mol 氮气。

碳和氢的物料衡算保持不变。氧原子的物料衡算变为

$$2n(\text{O}_2) + 2n(\text{CO}_2) + n(\text{CO}) + n(\text{H}_2\text{O}) = 8 \text{ mol},$$

由此得

$$n(\text{O}_2) = 2 \text{ mol} + \frac{1}{2}n(\text{CO}).$$

因此，总物质的量为

$$n_{\text{tot}} = 21 \text{ mol} + \frac{1}{2}n(\text{CO}) \approx 21 \text{ mol}.$$

于是，

$$x(\text{CO}_2) \approx \frac{1}{21}, \quad x(\text{O}_2) \approx \frac{2}{21}.$$

利用同一解离平衡，

$$K_{\text{d}} = \frac{x\sqrt{2/21}}{1/21} = \sqrt{42}x,$$

因此

$$x(\text{CO}) = \frac{K_{\text{d}}}{\sqrt{42}} = 7.10 \times 10^{-7}.$$

从而，

$$n(\text{CO}) \approx 21x \text{ mol} = 1.492 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

此时这些近似更加准确：

$$\frac{x(\text{CO})}{x(\text{CO}_2)} \approx 21x = 1.49 \times 10^{-5},$$

$$\frac{n_{\text{tot}} - 21 \text{ mol}}{21 \text{ mol}} \approx 3.55 \times 10^{-7}.$$

由反应 I 还可得 $x(\text{CH}_4) \approx 1.0 \times 10^{-29}$ ，证实残余甲烷可忽略不计。

3.5 一 冷凝后的一氧化碳浓度

在题设假设下，冷却过程中一氧化碳的物质的量保持不变。冷凝使每份混合气体除去约 2 mol 水。

对于理想气体，体积分数等于摩尔分数，因此

$$C_{\text{CO}}(\text{ppm by volume}) = 10^6 \frac{n(\text{CO})}{n_{\text{dry}}}.$$

采用相同的一氧化碳含量很小的近似：

条件	$n(\text{CO})$	n_{dry}	干气中一氧化碳的浓度
化学计量空气量，3.2	$7.755 \times 10^{-4} \text{ mol}$	$11 - 2 = 9 \text{ mol}$	86.2 ppm
两倍空气量，3.4	$1.492 \times 10^{-5} \text{ mol}$	$21 - 2 = 19 \text{ mol}$	0.785 ppm

解答已与官方解答核对。

题目 4：额尔酮的合成

- 额尔酮是西部松小蠹的一种信息素，其元素组成为 C 67.58 %、H 9.92 %、O 22.50 %。它是一种缩醛，可由丙二酸二乙酯钠（丙二酸二乙酯的钠盐）和 3-氯-2-甲基丙烯出发，经过一条相当长的合成路线制得。
- 第一步所得的产物 **A** 随后用浓氢氧化钾溶液水解，再用热乙酸处理使其脱羧，得到化合物 **B**。后者既能与 NaHCO_3 水溶液反应（可观察到气体逸出），也能与冷的 KMnO_4 水溶液反应，使其变为棕色。
- 随后，化合物 **B** 经 LiAlH_4 转化为新化合物 **C** ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$)。
- 在吡啶中用对甲苯磺酰氯处理 **C**，再在二甲基亚砷中用氰化钠处理，得到 **D** ($\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}$)。
- 随后，**D** 与碘化甲基镁反应，再经水解，得到 **E** ($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$)。**E** 在约 1700 cm^{-1} 处有红外吸收。
- 接着，用间氯过氧苯甲酸对 **E** 进行环氧化，得到 **F** ($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$)，后者经稀酸处理转化为缩醛额尔酮 **G**。

问题：

4.1 画出化合物 **A** – **G** 的结构。

题目译自官方英文原文。

答案

- 4.1. 各化合物的结构如下。对于 **F** 和 **G**，由于该合成得到的是外消旋产物，因此列出了两种对映异构体。

化合物	名称	SMILES
A	2-(2-甲基丙-2-烯-1-基)丙二酸二乙酯	<chem>CCOC(=O)C(CC(=C)C)C(=O)OCC</chem>
B	4-甲基戊-4-烯酸	<chem>C=C(C)CCC(=O)O</chem>
C	4-甲基戊-4-烯-1-醇	<chem>C=C(C)CCCO</chem>
D	5-甲基己-5-烯腈	<chem>C=C(C)CCCC#N</chem>
E	6-甲基庚-6-烯-2-酮	<chem>CC(=O)CCCC(=C)C</chem>
F	(±)-6,7-环氧-6-甲基庚-2-酮	<chem>CC(=O)CCC[C@]1(C)CO1</chem> 和 <chem>CC(=O)CCC[C@@]1(C)CO1</chem>
G	(±)-额尔酮: 1,5-二甲基-6,8-二氧杂双环[3.2.1]辛烷	<chem>C[C@]12CCC[C@](C)(OC1)O2</chem> 和 <chem>C[C@@]12CCC[C@@](C)(OC1)O2</chem>

G 的两个 SMILES 分别表示 (1*S*, 5*R*) 和 (1*R*, 5*S*) 对映异构体。

解答

4.1.

首先, 元素组成可用于进行一项有用的核对。以 100.00 g 样品为基准, 采用标准原子质量,

$$n_{\text{C}} = \frac{67.58 \text{ g}}{12.01 \text{ g mol}^{-1}} = 5.627 \text{ mol},$$

$$n_{\text{H}} = \frac{9.92 \text{ g}}{1.008 \text{ g mol}^{-1}} = 9.841 \text{ mol},$$

$$n_{\text{O}} = \frac{22.50 \text{ g}}{16.00 \text{ g mol}^{-1}} = 1.406 \text{ mol}.$$

因此,

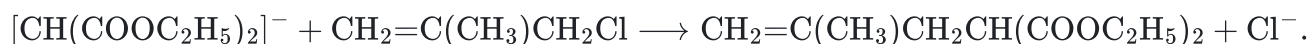
$$n_{\text{C}} : n_{\text{H}} : n_{\text{O}} = 4.001 : 6.998 : 1 \approx 4 : 7 : 1.$$

所以, 最简式为 $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$ 。下述合成过程可确定其分子式为 $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ 。

i) 烷基化得到 A。

丙二酸二乙酯钠 $[\text{Na}^+][\text{CH}^-](\text{C}(=\text{O})\text{OCC})\text{C}(=\text{O})\text{OCC}$ 在两个酯基之间含有一个亲核性碳原子。它进攻 3-氯-2-甲基丙烯 $\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{CCl}$ 中与氯相连的碳原子, 通过 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应置换出氯离子。

配平后的净离子方程式为



因此,



烯键保持不变。

ii) 酯的水解和脱羧得到 B。

水解将两个酯基都转化为羧酸根基团。质子化后得到 2-(2-甲基丙-2-烯-1-基)丙二酸 $\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{CC}(\text{C}(=\text{O})\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}$ 。

作为一种取代丙二酸, 它在加热时失去一个羧基, 以二氧化碳的形式释放:



将皂化及乙酸处理合并，配平后的总反应方程式为



因此，



两项实验现象均支持这一结构：

- 其羧基与碳酸氢根离子反应，释放二氧化碳 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ：



有机产物为 **4-甲基戊-4-烯酸根离子** $\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{CCC}(=\text{O})[\text{O}^-]$ 。

- 其烯键与冷的高锰酸盐水溶液发生双羟基化反应，生成棕色的氧化锰(IV) MnO_2 。

为以羧酸根形式写出配平的方程式，令 B^- 表示上述离子， P^- 表示 **4,5-二羟基-4-甲基戊酸根离子**，后者以一对对映异构体组成的外消旋混合物形式生成： $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])\text{CC}[\text{C@}](\text{O})(\text{C})\text{CO}$ 和 $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])\text{CC}[\text{C@@}](\text{O})(\text{C})\text{CO}$ 。则有



iii) 还原得到 **C**。

氢化铝锂将羧基还原为伯醇，同时保留孤立的烯键。

以 $[\text{H}]$ 表示一个氢原子的还原当量，配平后的有机还原反应为



因此，

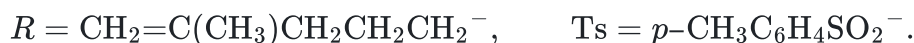


与题给分子式一致。

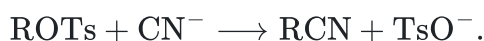
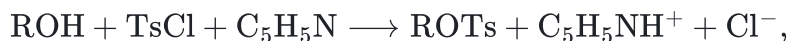
iv) 对甲苯磺酰化和氰根取代得到 **D**。

对甲苯磺酰化将醇的羟基转化为良好的离去基团，同时不改变碳骨架。中间体为**对甲苯磺酸 4-甲基戊-4-烯-1-基酯** $\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{CCOS}(=\text{O})(=\text{O})\text{c1ccc}(\text{C})\text{cc1}$ 。

在下列方程式中，定义



配平后的转化反应为



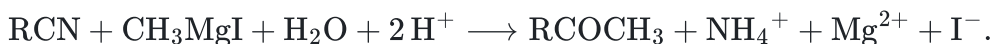
氰根离子通过其碳原子进攻与离去基团相连的伯碳原子。这引入了一个额外的碳原子：



v) 与碘化甲基镁反应得到 **E**。

甲基进攻腈基的碳原子。所得亚胺镁中间体经水解，使源自腈基的碳原子转化为酮羰基的碳原子。

采用酸性水溶液后处理时，配平后的净反应方程式为



因此,

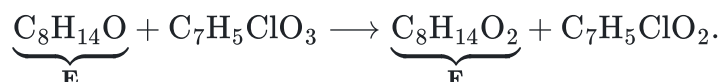


格氏试剂提供的甲基使碳原子数由七个增加到八个。酮羰基使其在 1700 cm^{-1} 附近出现红外吸收。

vi) 环氧化得到 F; 酸催化环化得到 G。

3-氯过氧苯甲酸 O=C(OO)c1ccccc(Cl)c1 将一个氧原子转移给烯键, 自身转化为 **3-氯苯甲酸** O=C(O)c1ccccc(Cl)c1。

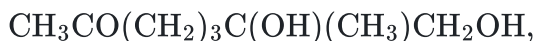
配平后的分子方程式为



画出 F 时, 将 E 的末端双键替换为一个氧杂环丙烷环: 氧原子连接第 6 和第 7 位碳原子, 形成三元环。第 6 位碳原子上连有一个甲基和 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ 链; 第 7 位碳原子为 CH_2 。

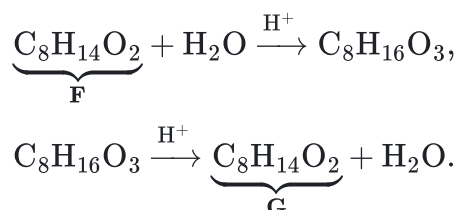
从烯键的任一面进攻, 会等量生成 F 的两种对映异构体。

随后的酸催化转化可以通过环氧化物先水合、再发生分子内缩酮形成反应来理解。水合生成 **6,7-二羟基-6-甲基庚-2-酮**,



其两种对映异构体的 SMILES 为 CC(=O)CCC[C@](C)(O)CO 和 CC(=O)CCC[C@@](C)(O)CO。

配平后的各步反应为



在形成缩酮的步骤中, 两个羟基的氧原子与原羰基碳原子成键, 同时脱去水。因此, 净转化 $\text{F} \rightarrow \text{G}$ 不改变分子式。

为准确画出 G, 将原羰基碳原子记为 C_a , 将带有甲基取代基的环氧碳原子记为 C_b 。两者各连有一个甲基。用三座桥连接它们:



这三座桥分别含有三个、两个和一个中间原子, 形成双环[3.2.1]辛烷骨架。按杂原子的编号规则命名, 产物为 **1,5-二甲基-6,8-二氧杂双环[3.2.1]辛烷**, 即额尔酮。

最后,

$$\text{DBE} = \frac{2(8) + 2 - 14}{2} = 2.$$

G 的两个不饱和度均由环贡献。题述非手性合成得到外消旋的 $(1S, 5R)/(1R, 5S)$ -额尔酮。

解答已与官方解答核对。

题目 5：1-甲基环戊烯的不对称硼氢化反应

用具有光学活性的手性硼氢化试剂 (R_2^*BH) 处理1-甲基环戊烯，再进行氧化后处理，可得到一种能使偏振光的偏振面旋转的醇混合物。

问题：

5.1 写出这些醇的结构。

5.2 指定各手性中心的构型 (R, S) 。

5.3 用一句话解释所得醇混合物为什么具有光学活性。

题目译自官方英文原文。

答案

- 5.1 反式-2-甲基环戊烷-1-醇的两个对映异构体：(1*R*, 2*R*)-2-甲基环戊烷-1-醇，O[C@H]1[C@H](C)CCC1，和(1*S*, 2*S*)-2-甲基环戊烷-1-醇，O[C@@H]1[C@@H](C)CCC1。
- 5.2 将连接羟基的碳原子编号为C1，连接甲基的碳原子编号为C2，则构型分别为(1*R*, 2*R*)和(1*S*, 2*S*)。
- 5.3 手性硼氢化试剂优先进攻烯烃的一个对映异位面，生成的两个对映异构体的量不相等，因此它们方向相反的旋光作用不能相互抵消。

解答

5.1

起始烯烃为1-甲基环戊烯，CC1=CCCC1。

硼氢化反应具有反马尔科夫尼科夫的区域选择性：硼连接到取代程度较低的烯烃碳原子上，而氢连接到带有甲基的碳原子上。氢和硼从双键的同一面发生**同面加成**。

氧化后处理将碳-硼键转化为碳-氧键，同时**保持碳原子处的空间构型**。因此，生成的羟基与相邻碳原子上新引入的氢位于环的同一面。甲基位于另一面，因此羟基与甲基呈**反式**关系。

从两个面发生加成，分别得到答案5.1中列出的两个对映异构体。

为准确表示它们的结构，画一个五边形，将连接羟基的C1置于顶部，沿顺时针方向对其余环碳原子编号，并将甲基置于C2上：

- 在其中一个结构中，将C1-OH键画成朝向观察者的实楔形键，将C2-CH₃键画成背向观察者的虚楔形键。
- 在另一个结构中，将这两个楔形键的方向都反转。

这些图示用于明确构型，并不意味着环戊烷环实际上是平面的。

5.2

CIP优先次序如下：

立体中心	优先次序1	优先次序2	优先次序3	优先次序4
C1	羟基氧原子	经C2的环路径	经C5的环路径	氢原子
C2	经C1的环路径	经C3的环路径	甲基碳原子	氢原子

在**C1**处，通过比较与两个直接相连的环碳原子各自相连的下一层原子来区分二者：C2连接的是(C, C, H)，而C5连接的是(C, H, H)。因此，经C2的路径具有更高的优先次序。

在**C2**处，相应的比较为：

$$(O, C, H) > (C, H, H) > (H, H, H),$$

由此得到的次序为：经C1的路径 > 经C3的路径 > 甲基。

将上述优先次序应用于所指定的结构图，羟基朝向观察者、甲基背向观察者的结构为(1*R*, 2*R*)；将两个楔形键的方向都反转，则得到(1*S*, 2*S*)。

题目未给出试剂的具体结构和绝对构型，因此既不能确定哪一个对映异构体占优势，也不能确定旋光的正负号。

5.3

手性试剂使对烯烃两个对映异位面的进攻分别经过能量不同的非对映异构过渡态，从而生成不等量的两个醇对映异构体，因此它们的旋光作用不能相互抵消。

解答已与官方解答核对。